

<p>96-160981/17 A81 E19 G03 (A14) LOHM 94.09.19 LOHMANN GMBH & CO KG *DE 4433290-A1 94.09.19 94DE-4433290 (96.03.21) C07D 203/18, C07C 271/42, C07D 303/12, 405/06, C09J 7/02, 133/04, 133/14, 135/02 New radiation-reactive cpds. for UV-crosslinkable acrylate copolymer adhesives - comprises photo-active aromatic keto gps. and carboxyl-reactive gps. and have high photochemical reactivity and high cohesion after irradiation C96-050921 Addnl. Data: CZECH Z</p>	<p>A(4-D4, 4-F1A, 11-C2B, 12-A5B) E(7-A3B, 7-D1, 8- D2, 8-D3, 10-A14A) G(3-B2D, 3-B2D1, 3-B2D2)</p>
<p>Chemical cpds. of formula (I) are new.</p> <div data-bbox="240 407 623 575" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;">(I)</p> </div> <p>R = alkyl or Ph, opt. substd. with OH or alkoxy gp(s):</p>	<p><u>X</u> halogen, OH or alkoxy: Y = a gp. which reacts with COOH gps.; n = 0, 1 or 2. Also claimed are: (i) contact adhesives with photo-reactive gps. consisting of a copolymer of (a) a (1-12C alkyl) (meth)acrylate, (b) a vinylcarboxylic acid and (c) up to 30 wt.% vinyl acetate, hydroxyalkyl (meth)acrylate, (meth)acrylamide or N-substd. (meth)acrylamide comonomer, in which the COOH gps. are at least partly reacted with a photo-reactive cpd. of formula (I) or of formula Y-F (II). F = fluoronone or anthraquinone gp.; (ii) a process for the prodn. of these adhesive materials in which the above copolymer is obtd. by radical polymerisation in bulk or in soln..</p> <p><u>USE</u> Cpds. (I) are used as radiation-reactive components for the prodn. of radiation-crosslinkable adhesive materials which are used for the prodn. of contact adhesive articles (claimed).</p> <p style="text-align: right;">DE 4433290-A+</p>

<p><u>ADVANTAGE</u> Provides UV-crosslinkable contact adhesives with high photochemical reactivity, high cohesion after irradiation, and no disagreeable odour due to volatile decomposition prods. from the photoinitiator.</p> <p><u>PREFERRED COMPOUNDS</u> (I) has Y = aziridinyloxirane or isocyanate gp., and X = Me or Ph.</p> <p><u>PREFERRED ADHESIVE COMPONENTS</u> Component (a) is methyl, ethyl, n- or iso-propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, iso-octyl, 2-methyl-heptyl, nonyl, isononyl, decyl or dodecyl (meth)acrylate. (b) is (meth)acrylic, beta- acryloyloxypropionic, vinyl-acetic, fumaric, crotonic, trichloroacrylic, dimethylacrylic, aconitic or itaconic acid. Hydroxyalkyl (meth)acrylate is 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl or 4- hydroxybutyl (meth)acrylate. Pref. substd. (meth)acrylamide is a cpd. of formula (III) or a methylol-acrylamide.</p> <p style="text-align: center;">$\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CO}-\text{NHR}_2$ (III)</p>	<p>$\text{R}_1 = \text{H}$ or Me; $\text{R}_2 =$ alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl, alkoxyalkyl, alkoxyaryl, carboxy- alkyl, carboxy-aryl, acetylalkyl or acetylalkoxyalkyl.</p> <p><u>PREFERRED PROCESS</u> The cohesion of the adhesive is increased by irradiation with UV.</p> <p><u>PREPARATION</u> Cpds. of formula (I) with COOH-reactive aziridinyloxirane gps. are prepd. by reacting the corresp. photo-reactive carboxylic acid chloride with propyleneimine, in refluxing solvent with a tert. amine, e.g. triethanolamine, as catalyst.</p> <p><u>EXAMPLE</u> 50 ml SOCl_2 was slowly treated with 45.2g 4-carboxy- benzophenone and then refluxed for 2 hrs., after which excess SOCl_2 was removed by distn.. The acid chloride was crystallised from benzene, dissolved in CH_2Cl_2 and treated at 0-10°C with a mixt. of 11.4g propyleneimine and 20.2g triethanolamine. After 1 hr., the mixt. was worked up by filtration, evapn. of solvent at 15 mmHg and washing with ether, to give 40.6g (76%) 4-propyleneiminocarbonyl-</p> <p style="text-align: right;">DE 4433290-A+/1</p>
--	---

<p>96-160981/17</p> <p>benzophenone (4-PCB), with a m.pt. of 98-101°C. 200g of a mixt. of 170g 2-ethylhexyl acrylate, 20g acrylic acid and 10g vinyl acetate was added over 3 hrs. at 77-78°C to 200g EtOAc contg. 1g AIBN initiator, then the mixt. was reacted for a further 2 hrs., treated with 8g of a 50% soln. of 4-PCB in CH_2Cl_2, reacted for a further 1.5 hrs. and worked up by distn. of solvent, to give a polymer with a m.pt. of 100°C and a viscosity of 30.5 Pa.s at 70°C, contg. UV-active benzophenone gps. The adhesive was coated onto polyester film in an amt. of 200 g/m² by melt-extrusion through a sheet die, and then irradiated at 10 m/min. with a 120-W/cm UV lamp at a distance of 5 cm. The crosslinked adhesive had cohesion values (shear strength: AFERA 4012) of 40 and 20 (20 and 8) N at 20 and 70°C respectively, with corresp. adhesive strength values AFERA (4015) of 30 and 18 (24 and 16) N. Values in brackets are for 'Acronal DS 3429' (RTM: UV-crosslinkable, solvent-free polyacrylate adhesive). (SN) (13pp1712DwgNo.0/0)</p>	<p style="text-align: right;">DE 4433290-A/2</p>
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 33 290 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 33 290.4
22 Anmeldetag: 19. 9. 94
43 Offenlegungstag: 21. 3. 96

51 Int. Cl.⁶:
C 07 D 203/18
C 07 D 303/12
C 07 C 271/42
C 07 D 405/06
C 09 J 133/04
C 09 J 133/14
C 09 J 135/02
C 09 J 7/02
// (C09J 133/06,
133:14,131:04,
133:24)C08J 3/28,
C08F 8/30,8/14,C07C
265/02 (C07D 405/06,
203:18,307:91)C07D
303/04

DE 44 33 290 A 1

71 Anmelder:
Lohmann GmbH & Co KG, 56567 Neuwied, DE

74 Vertreter:
Flaccus, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 50389
Wesseling

72 Erfinder:
Czech, Zbigniew, Dipl.-Chem. Dr., 56075 Koblenz, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Chemische Verbindungen mit photoreaktiven Gruppen und strahlenvernetzbare Masse

DE 44 33 290 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 96 508 092/294

13/35

Beschreibung

Die Erfindung umfaßt chemische Verbindungen mit photoreaktiven Gruppen sowie deren Verwendung zur Herstellung strahlenvernetzbarer Haftklebemassen.

Unter dem Ausdruck "Haftklebemasse" wird gemäß der Erfindung ein lösemittelhaltiger oder lösemittelfreier Haftklebstoff verstanden, aus dem ein dauerklebriger Film gebildet wird.

Haftklebstoffe auf Polyacrylatbasis gehören zu den wichtigsten Ausgangsstoffen für die Herstellung von selbstklebenden Artikeln.

Wesentliche Bestandteile dieser Haftklebemassen sind klebrigmachende (Meth)acrylate, deren Homopolymere niedrige Glasübergangstemperaturen (T_g) aufweisen. Für die notwendige Adhäsion können Vinylcarbonsäuren und/oder andere ungesättigte polare Verbindungen in die Polymerkette eingebaut werden. Außerdem müssen die Polymerisate hochmolekular sein und Vernetzungsmöglichkeiten zwecks Steigerung der Kohäsion aufweisen.

Die Vernetzung lösemittelhaltiger Haftklebstoffe oder Dispersionen erfolgt nach Entfernung der Lösemittel durch Wärmeeinwirkung.

Eine solche bei lösemittelhaltigen Haftklebstoffen praktizierte Vernetzung auf den lösemittelfreien Polyacrylatsektor zu übertragen, ist dagegen äußerst problematisch. Der Einsatz von thermisch reagierenden Vernetzerharzen scheidet bei lösemittelfreien Haftklebstoffen wegen hoher Verarbeitungstemperaturen und damit verbundener Gelierungsgefahr (die Vernetzungsreaktion setzt bei erhöhten Temperaturen ein) praktisch aus. Als einzige Möglichkeit bietet sich hier eine strahleninitiierte Vernetzung an.

Bei Anwendung einer Vernetzung durch UV-Strahlen kann die Kohäsion der lösemittelfreien Polyacrylate gesteigert werden. Alle Verfahren, bei denen einem lösemittelfreien Haftklebstoff nachträglich ein Fotoinitiator zugemischt wird, weisen einen zusätzlichen verfahrenstechnisch unerwünschten Schritt auf und verursachen einen hohen Aufwand an Zeit und Energie. Die so formulierten Haftklebstoffe weisen nach der UV-Bestrahlung vielfach eine unzureichende Kohäsion auf. Außerdem können die Fotoinitiatoren bzw. ihre photochemischen Abbauprodukte nach der UV-Bestrahlung in unerwünschter Weise migrieren und die Eigenschaften des Haftklebers beispielsweise geruchsmäßig negativ beeinflussen. Daher sind schon Systeme beschrieben, bei denen Fotoinitiatoren in den Haftkleber einpolymerisiert worden sind.

DE-OS 24 11 169 beschreibt druckempfindliche Klebstoffe mit einpolymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der ungesättigten Ether oder Ester von substituierten Benzophenonen, Phenolen und Naphthalinsäuren, die nach der Beschichtung UV-Strahlen ausgesetzt werden.

DE-C 24 43 414 beschreibt die Herstellung von selbstklebenden Copolymerisaten mit in die Polymerkette eingebauten Acrylsäure- oder Methacrylsäure [(2-alkoxy-2-phenyl-2-benzoyl)ethyl]-ester als photoaktiven Zentren. Nach dem Aufbringen auf ein Trägermaterial wird das Copolymerisat durch kurzzeitige Bestrahlung mit ultravioletttem Licht vernetzt.

US-A 4 148 987 erwähnt die UV-vernetzbaaren Polymere mit einpolymerisierten, ungesättigten, substituierten Acetophenon- und Benzophenonderivaten.

DE-A 40 07 318 umfaßt die copolymerisierbaren acrylamidogruppenhaltigen Acetophenone, Benzophenone und Tetralonderivate und diese Verbindungen als Comonomere enthaltende Copolymerisate, die nach der Beschichtung aus organischer Lösung oder aus der Schmelze mit ultravioletter Strahlung vernetzt werden.

EP-B 0 246 848 beschreibt Hauthaftkleber mit einpolymerisierten, monoethylenisch ungesättigten, aromatischen, photoaktiven Ketonmonomeren. Die Vernetzung der Hauthaftkleber erfolgt mit UV-Strahlung.

EP-A 0 578 151 betrifft die Verwendung von Haftklebern auf Polyacrylatbasis mit einpolymerisierten Benzoinderivaten für Medicalprodukte. Die anschließende Vernetzung des Haftklebers wird durch UV-Bestrahlung erreicht.

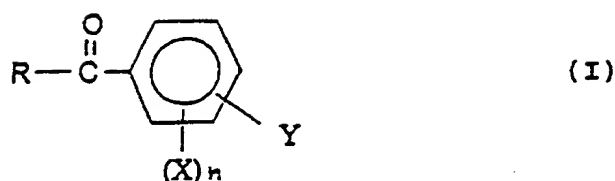
Der genannte Stand der Technik ist mit folgenden Nachteilen behaftet:

- Die geringe Löslichkeit vieler copolymerisierbarer Fotoinitiatoren im Monomerengemisch schränkt ihren praktischen Einsatz ein.
- Die meist flüchtigen Abbauprodukte der copolymerisierbaren Fotoinitiatoren beeinträchtigen wegen oft unangenehmen Geruchs die Verwendbarkeit der damit hergestellten Haftklebstoffprodukte.
- Die photochemische Reaktivität der Systeme ist oft unzureichend, so daß das gewünschte Kohäsionsniveau nicht erreicht wird. Auch längere UV-Bestrahlungszeiten bringen dabei keine Abhilfe.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, UV-vernetzbaare Haftklebemassen zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine hohe photochemische Reaktivität auszeichnen, nach Einwirkung von UV-Strahlen die angestrebte Kohäsion aufweisen und nicht mit unangenehmem Geruch behaftet sind.

Überraschenderweise stellte sich nun heraus, daß die UV-vernetzbaaren Haftklebemassen aus Alkyl(meth)acrylat, Vinylcarbonsäure und einer weiteren ethylenisch ungesättigten Vinylverbindung nach Umsetzung der Carboxylgruppen des Copolymerisates mit bestimmten photoreaktiven Verbindungen die genannten Forderungen in hervorragender Weise vollständig erfüllen.

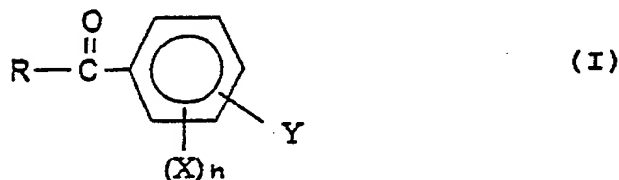
Gegenstand der Erfindung sind chemische Verbindungen der Formel (I) oder (II)



Y-F (II)

mit photoreaktiven Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Alkyl-, Phenyl-, mit einem oder mehreren Halogenatomen oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen oder Alkoxygruppen substituierte Alkyl- oder Phenylgruppe ist, daß X ein Halogenatom, eine Hydroxyl- oder Alkoxygruppe ist, n = 0,1 oder 2, daß Y eine mit der Carboxylgruppe reagierende Gruppe enthält und F eine Fluorenon- oder Anthrachinongruppe bedeutet.

Gegenstand der Erfindung sind weiter strahlenvernetzbare Haftklebmassen mit photoreaktiven Gruppen aus einem Copolymer aus einem Alkyl(meth)acrylat mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, einer Vinylcarbonsäure und einer weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindung in einer Menge bis zu 30 Gew.-%, ausgewählt aus Vinylacetat, Hydroxyalkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamid und N-substituiertem (Meth)acrylamid, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Carboxylgruppen des Copolymeren mit einer photoreaktiven Verbindung der Formel



oder

Y-F (II)

umgesetzt ist, in der R eine Alkyl-, Phenyl-, mit einem oder mehreren Halogenatomen oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen oder Alkoxygruppen substituierte Alkyl- oder Phenylgruppe ist, X ein Halogenatom, eine Hydroxyl- oder Alkoxygruppe ist, n = 0,1 oder 2, Y eine mit der Carboxylgruppe reagierende Gruppe enthält und F eine Fluorenon- oder Anthrachinongruppe bedeutet.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Haftklebmassen bzw. deren photoreaktiver Gruppen sind entsprechend den Unteransprüchen vorgesehen.

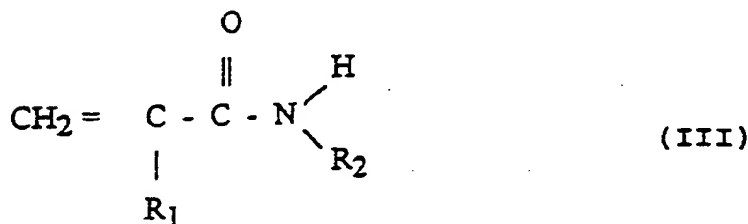
Bevorzugte Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Isooctyl-, 2-Methylheptyl-, Nonyl-, Isononyl-, Decyl- oder Dodecyl-(meth)acrylat.

Der Anteil an diesen Hauptmonomeren beträgt vorzugsweise über 60 Gew.-% der gesamten Monomeren.

Als Vinylcarbonsäure kann beispielsweise (Meth)acrylsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, Vinyllessigsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Trichloracrylsäure, Dimethylacrylsäure, Aconitsäure oder Itaconsäure eingesetzt werden. Vorzugsweise werden zwischen 2,0 bis 20 Gew.-% an Vinylcarbonsäure eingesetzt. Mit Anteilen bis zu 30 Gew.-% können andere ethylenisch ungesättigte Verbindungen, ausgewählt aus Vinylacetat, Hydroxy(meth)acrylat, (Meth)acrylamid und N-substituiertem (Meth)acrylamid, eincopolymerisiert werden.

Als besonders geeignet werden für die Synthese 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat verwendet.

Aus den N-substituierten (Meth)acrylamiden der allgemeinen Formel



in der R₁ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, R₂ eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Carboxylalkyl-, Carboxylaryl-, Acetylalkyl- oder eine Acetylalkoxyalkylgruppe sein kann, wird Methylolacrylamid bevorzugt.

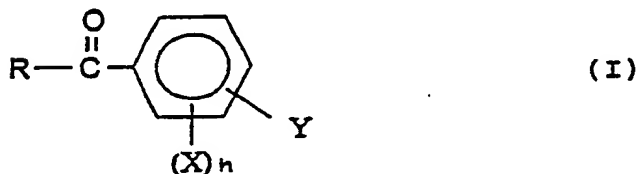
Die erfindungsgemäßen Copolymere können als lösemittelhaltige oder lösemittelfreie Copolymere hergestellt werden.

Bei der Lösemittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylcyclohexanon), Siedegrenzenbenzine oder Gemische dieser Lösemittel verwendet.

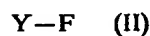
Als Polymerisationsinitiatoren sind übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide und Azoverbindungen geeignet. Auch Initiatorgemische können verwendet werden.

Bei der Polymerisation können auch den Polymerisationsgrad senkende Verbindungen, sogenannte Polymerisationsregler, wie z. B. Mercaptane und Ether, zugesetzt werden.

Die synthetisierten, carboxylgruppenhaltigen Copolymere werden durch Veränderung der chemischen Struktur über die funktionellen Gruppen (Carboxylgruppen) an der Polymerkette photoreaktiv eingestellt. Die Umsetzung erfolgt mit photoreaktiven Verbindungen der Formel



oder

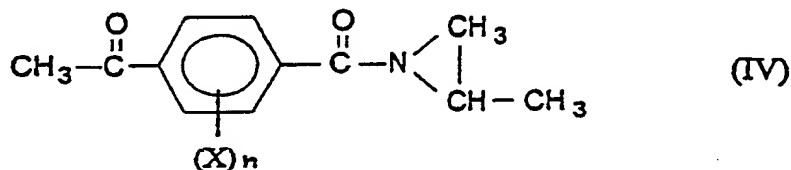


in der R eine Alkyl-, Phenyl-, mit einem oder mehreren Halogenatomen oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen oder Alkoxygruppen substituierte Alkyl- oder Phenylgruppe ist, X ein Halogenatom, eine Hydroxyl- oder Alkoxygruppe ist, n = 0,1 oder 2, Y eine mit der Carboxylgruppe reagierende Gruppe ist, ausgewählt aus einer Aziridinyl-, Isocyanat- oder Oxirangruppe und F eine Fluoren- oder Anthrachinongruppe bedeutet. Besonders bevorzugt werden aziridinylgruppenhaltige Verbindungen.

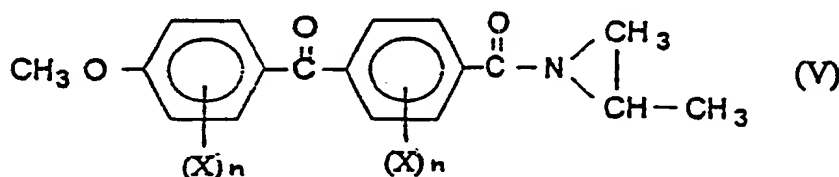
Die erfindungsgemäßen, photoreaktiven chemischen Verbindungen, beispielsweise aziridinylgruppenhaltige Verbindungen, werden durch die Reaktion zwischen Propylenamin und entsprechenden photoreaktiven Carbonsäurechloriden hergestellt. Diese Reaktion verläuft unter wasserfreien Bedingungen bei Siedetemperatur des Lösemittels und Lösemittelgemisches. Als Katalysator wird ein tertiäres Amin wie beispielsweise Triethanolamin verwendet.

Die Struktur der synthetisierten photoreaktiven Verbindungen wird durch IR-Spektren und entsprechende Elementaranalysen bestätigt. Für diese Verbindungen wird auch der Schmelzpunkt ermittelt.

Die Umsetzung kann beispielsweise mit entsprechenden mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituierten Aziridinylacetophenonen der Formel (IV) erfolgen.



Bei einem R = Phenyl erfolgt beispielsweise die Umsetzung der carboxylgruppenhaltigen Copolymere mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituierten Aziridinylbenzophenonen der Formel (V)



in der X ein Halogenatom, eine Hydroxyl- oder Alkoxygruppe, n = 0,1 oder 2 bedeutet.

Die Umsetzung der Carboxylgruppen des Copolymers mit photoreaktiven Verbindungen allgemeiner Formeln I bis V erfolgt nach der Polymerisation im Polymerisationsmedium gemäß den aufgeführten Beispielen 3 und 4.

Die nach der Umsetzung erhaltenen neuen UV-vernetzbaren Haftklebmassen eignen sich insbesondere aus Schmelzen oder Lösungen zur Herstellung von Hochleistungshaftklebstoffartikeln, insbesondere von Haftklebändern, Haftklebefolien und Haftklebeetiketten. Dabei werden die UV-reaktiven Massen in an sich üblicher Weise durch Streichen, Spritzen, Walzen, Rakeln oder Gießen, meist im Temperaturbereich von 20 bis 150°C, auf geeignete Substrate aufgebracht. Die neuen UV-vernetzbaren Haftklebmassen können auch in an sich üblicher Weise modifiziert werden. Um ihre Klebkraft zu erhöhen, können die üblichen klebrigmachenden

Harze (Tackifier), z. B. Kohlenwasserstoffharze, modifizierte Kolophoniumharze, Terpenphenolharze, Ketonharze, Aldehydharze, den Copolymerisaten in Mengen von bis zu 50 Gew.-% zugesetzt werden.

Soweit dabei Lösemittel mitverwendet werden, müssen diese bei Temperaturen von 20 bis 150°C, vorzugsweise von 50 bis 80°C, abgedampft werden. Bei der nachfolgenden Bestrahlung mit UV-Licht kann auf eine Inertgasatmosphäre verzichtet werden. Als UV-Strahler werden die üblichen Strahler, z. B. Quecksilberdampf-, Mittel- und Hochdrucklampen eingesetzt, die Leistungen von z. B. 80 bis 160 W/cm besitzen. Dabei ermöglichen Lampen mit höherer Leistung im allgemeinen eine schnellere Vernetzung, so daß es auch sinnvoll sein kann, Laser zu verwenden.

Diese Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von 4-Propyleniminocarbonylbenzophenon (4-PCB)

In einem 500-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und einem mechanischen Rührer, werden 50 cm³ (0,7 Mol) SOCl₂ vorgelegt, langsam unter Rühren 45,2 g (0,2 Mol) 4-Carboxybenzophenon zugegeben und 2 h zum Sieden erhitzt. Nach 2 h wurde überschüssiges SOCl₂ abdestilliert und das im Kolben als Rückstand verbliebenen 4-Carboxylchloridbenzophenon aus Benzol kristallisiert, in Methylenchlorid gelöst und portionsweise mit einem Gemisch aus 11,4 g (14 cm³, 0,2 Mol) Propylenimin und 20,2 g (28 cm³, 0,2 Mol) Triethanolamin umgesetzt. Die Temperatur während der Reaktion wird zwischen 0–10°C gehalten. Nach ca. 1 h wird der Niederschlag (Addukt von Triethanolamin und HCl) durch Filtration abgetrennt und das Filtrat unter Wasserstrahlvakuum (15 mm Hg) von dem Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mit Diethylether ausgewaschen. Erhalten werden 40,6 g 4-Propyleniminocarbonylbenzophenon mit einem Schmelzpunkt von 98–101°C. Die Ausbeute beträgt 76%.

Elementaranalyse:

berechnet: C 76,98, H 5,66, N 5,28,

gefunden: C 75,45, H 5,60, N 5,16.

Beispiel 2

Herstellung von 4-Propyleniminocarbonyl-9-fluoren (4-PCF)

In einem 0,5-l-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflußkühler und mechanischem Rührer, werden 50 cm³ (0,7 Mol) SOCl₂ vorgelegt und unter ständigem Rühren zum Sieden gebracht. Dann werden langsam 44,8 g (0,2 Mol) 9-Fluoren-4-carboxylsäure zugegeben. Nach ca. 2 h wird überschüssiges SOCl₂ unter Vakuum abdestilliert. Nach der Kristallisation des Rückstandes aus Benzol wurden 26 g 9-Fluoren-4-carboxylsäurechlorid mit einem Schmelzpunkt von 139–141°C erhalten.

5,7 g (7 cm³; 0,1 Mol) Propylenimin und 101 g (14 cm³; 0,1 Mol) Triethylenamin werden in einen Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler und mechanischem Rührer, vorgelegt und unter ständigem Rühren langsam bei 0–10°C die gesamte Menge an 9-Fluoren-4-carboxylsäurechlorid, gelöst in 50 cm³ Methylenchlorid, zugegeben. Der dabei nach 0,5 h entstandene Niederschlag wird durch Filtration separiert. Das Filtrat wird unter Vakuum (15 mm Hg) destilliert und der Rückstand mit Benzol ausgewaschen. Erhalten werden 20 g 4-Propyleniminocarbonyl-9-fluoren mit einem Schmelzpunkt von 100–103°C.

Elementaranalyse:

berechnet: C 74,49, H 5,18, N 5,58,

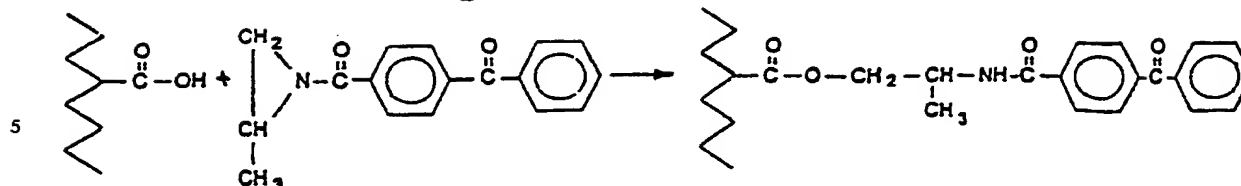
gefunden: C 73,10, H 5,08, N 5,41.

Beispiel 3

Synthese einer UV-vernetzbaaren Haftklebemasse mit Benzophenongruppen

200 g eines Monomergemisches aus 170 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Acrylsäure und 10 g Vinylacetat werden zu 200 g auf die Polymerisationstemperatur von 77–78°C erhitztem Ethylacetat in Anwesenheit von 1 g AIBN (Radikalbildner) innerhalb von 3 h zudosiert. Nach 2 h Nachreaktionszeit werden 8 g einer 50%igen Lösung von 4-Propyleniminocarbonylbenzophenon in Methylenchlorid zugegeben. Nach einer 1,5 h dauernden Reaktion wird das gesamte Lösemittel destillativ abgetrennt.

Erhalten wurde ein Polymerisat mit photoaktiven für die UV-Vernetzung geeigneten Benzophenongruppen mit einem Schmelzpunkt von 110°C und einer 70°C gemessenen Viskosität von 30,5 Pa·s. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

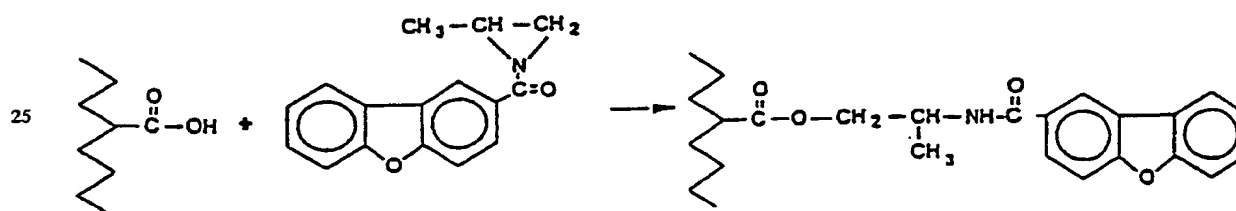


Beispiel 4

Synthese einer UV-vernetzbaren Haftklebemasse mit Fluorenongruppen

Zu den zum Sieden gebrachten 200 g siedendem Ethylacetat wird innerhalb von 2,5 h ein Gemisch aus 140 g Butylacrylat, 40 g Ethylacetat, 16 g Acrylsäure, 4 g Acrylamid und 0,8 g AIBN zudosiert. Nach 2 h Nachreaktionszeit werden 6 g einer 50%igen Lösung von 4-Propyleniminocarbonyl-9-fluorenol in Methylenchlorid zugegeben. Nach der ca. 2 h dauernden Reaktion wird das gesamte Lösemittel destillativ abgetrennt.

Erhalten wurde ein fluorenongruppenhaltiges Polymerisat mit einem Schmelzpunkt von 120°C und einer bei 70°C gemessenen Viskosität von 38 Pa·s. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Beispiel 5

Prüfung der Polymerisate

Die nach den Beispielen 2 und 3 hergestellten Haftklebmassen werden jeweils aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse in einer Schichtdicke von 200 g/m² auf eine Polyesterfolie aufgetragen und kontinuierlich bei 10 m/min Bahngeschwindigkeit mit einer UV-Lampe der Fa. IST (Typ U 350-M-1-FL) bestrahlt. Der Abstand der UV-Lampe zu der bestrahlten Haftklebeschicht beträgt 5 cm, die Leistung der UV-Lampe liegt bei 120 W/cm.

Von dem nach der UV-Bestrahlung erhaltenen Haftklebeband werden die Kohäsion bei 20°C und 70°C (nach AFERA 4012) sowie die Klebkraft bei 20°C und 70°C (nach AFERA 4015) ermittelt. Die Prüfergebnisse werden tabellarisch zusammengefaßt (Tab. 1).

Zur vergleichenden Ausprüfung wird ein UV-vernetzbarer, lösemittelfreier Polyacrylathafkleber Acronal DS 3429 der Fa. BASF herangezogen.

Tabelle 1

Haftklebstoff	Klebkraft [N]		Scherfestigkeit [N]	
	20 °C	70 °C	20 °C	70 °C
Polymerisat mit Benzo-phenongruppen	30	18	40	20
Polymerisat mit Fluorenongruppen	26	14	35	18
BASF Produkt Acronal DS 3429	24	16 twKB	20	8

Die nach der vorliegenden Erfindung hergestellten UV-vernetzbaren Haftklebmassen zeichnen sich nach der

UV-Bestrahlung durch eine erhöhte Klebkraft und im Vergleich zu dem Produkt Acronal DS 3429 durch eine hervorragende Kohäsion aus.

Beispiele 6 bis 13

Herstellung von propyleniminogruppenhaltigen photoreaktiven Verbindungen

In Analogie zu den in den Beispielen 1 bzw. 2 ausführlich beschriebenen Verfahren werden die folgenden Verbindungen (Tab. 2) synthetisiert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

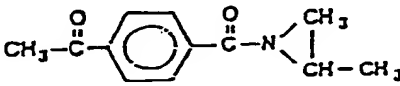
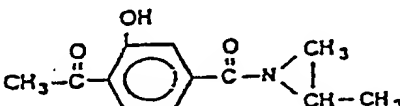
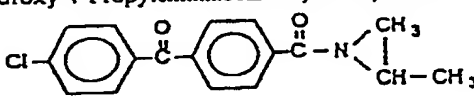
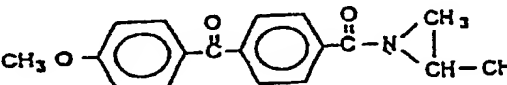
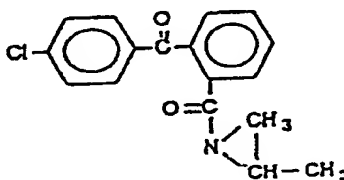
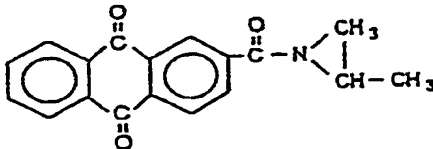
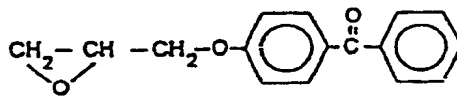
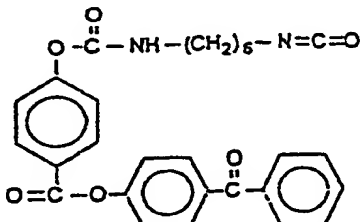
50

55

60

65

Tabelle 2

Bei- spiel	Ver- bindung	Chemische Formel/Name	Ausbeute [%]	Schmelz- punkt [°C]
6	A	 4-Propyleniminocarbonylacestophenon	78	93-96
7	B	 2-Hydroxy-4-Propyleniminocarbonylacestophenon	71	104-106
8	C	 4-Chlor-4'-Propyleniminocarbonylbzophenon	80	109-112
9	D	 4-Methoxy-4'-Propyleniminocarbonylbzophenon	83	107-111
10	E	 4-Chlor-2'-Propyleniminocarbonylbzophenon	67	118-121
11	F	 2-Propyleniminocarbonylanthrachinon	70	116-119
12	G	 2,3-Epoxypropyl-4-benzophenonether	81	121-123
13	H	 Benzophenonverbindung mit Isocyanatgruppe	71	134-136

Synthesen UV-vernetzbarer Haftklebmassen

In Analogie zu den in den Beispielen 3 bzw. 4 beschriebenen Polymerisationsverfahren werden folgende UV-vernetzbaren Haftklebmassen mit den in der Tabelle 3 angegebenen Monomerzusammensetzungen synthetisiert und mit den photoreaktiven Verbindungen (Tab. 2) umgesetzt. 5

Die in der Tabelle 3 erwähnten Monomergemische (Mengenangaben in Gew.-%) werden in Lösung polymerisiert. Die Polymerisationsansätze bestehen aus 50 Gew.-% der Monomergemische sowie 50 Gew.-% Lösemittel (Ethylacetat). Der Gehalt an AIBN, bezogen auf die Menge des Monomergemisches, beträgt 0,3 Gew.-%. 10

Nach der ca. 2-stündigen Nachreaktion werden zu den im Ethylacetat formulierten Haftklebstoffe die synthetisierten photoreaktiven Verbindungen A bis F aus der Tabelle 2, gelöst in Methylenchlorid, zugegeben und das gesamte Gemisch wird noch ca. 2 h nachreagiert. Die zugesetzte Menge an photoreaktiver Verbindung in Gew.-% bezieht sich auf die gesamte Menge des Polymerisates und wird in der Tabelle 3 angegeben.

Die resultierenden lösemittelhaltigen Haftklebstoffe werden nach der Polymerisation in dem Polymerisationskessel, zuerst unter normalem Druck und dann unter Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen (Lösemittel und Restmonomere) befreit. Man erhält lösemittelfreie UV-vernetzbare Haftklebstoffe mit dem Restmonomergehalt unter 1,2 Gew.-% und Verarbeitungstemperaturen zwischen 100 und 160° C. 15

Die von Lösemitteln befreiten Haftklebstoffe werden aus der Schmelze durch ein Breitschlitzdüse in einer Schichtdicke von 200 g/m² auf eine Polyesterfolie aufgetragen und kontinuierlich bei 10 m/min und 15 m/min Bahngeschwindigkeit mit einer UV-Lampe der Fa. IST (Typ U 350-M-1-DL) bestrahlt. Der Abstand der UV-Lampe zu der bestrahlten Haftklebeschicht beträgt 5 cm, die Leistung der UV-Lampe liegt bei 120 W/cm. 20

Von dem nach der UV-Bestrahlung erhaltenen Haftklebeband werden die Scherfestigkeit bei 20° C (nach AFERA 4012) und 70° C sowie die Klebkraft bei 20° C und 70° C (nach AFERA 4015) ermittelt. Die Prüfergebnisse wurden tabellarisch zusammengefaßt (Tab. 4). 25

Abkürzungsverzeichnis

EA — Ethylacrylat	
BA — Butylacrylat	30
2-EHA — 2-Ethylhexylacrylat	
AS — Acrylsäure	
APS — β -Acryloyloxypropionsäure	
VA — Vinylacetat	
2-HPMA — 2-Hydroxypropylmethacrylat	35
AM — Acrylamid	
N-MA — N-Methylolacrylamid	
A — 4-Propyleniminocarbonylacetophenon	
B — 2-Hydroxy-4-propyleniminocarbonylacetophenon	
C — 4-Chlor-4'-propyleniminocarbonylbenzophenon	40
D — 4-Methoxy-4'-propyleniminocarbonylbenzophenon	
E — 4-Chlor-2'-propyleniminocarbonylbenzophenon	
F — 2-Propyleniminocarbonylanthrachinon	
G — 2,3-Epoxypropyl-4-benzophenonether	
H — Benzophenonverbindung mit Isocyanatgruppe	45
KK — Klebkraft	
SF — Scherfestigkeit	

50

55

60

65

Tabelle 3

Beispiel	Alkyl(meth)acrylat mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest				Vinylcarbonsäure		Andere Monomere				Propyleniminogruppenhaltige photoreaktive Verbindungen	
	EA	BA	2-EHA		AS	APS	VA	2-HPMA	AM	N-MA	Verbindung	Menge
14	65	--	--		--	35	--	--	--	--	A	8,0
15	--	80	--		20	--	--	--	--	--	B	7,0
16	--	90	--		5	--	--	5	--	--	C	3,0
17	--	--	85		12	--	--	--	--	3	D	4,0
18	20	--	60		--	10	5	--	--	5	A	3,0
19	--	95	--		0,5	0,5	--	--	1	3	E	2,5
20	--	--	99		0,2	--	--	--	0,8	--	E	0,5
21	--	98	--		1	--	--	--	--	1	F	1,0
22	30	60	--		--	2	--	8	--	--	C	1,5
23	--	40	45		--	5	10	--	--	--	G	3,5
24	--	70	--		--	30	--	--	--	--	F	6,5
25	--	85	--		--	15	--	--	--	--	C	5,0
26	--	65	--		--	34	--	--	--	1	B	6,0
27	--	--	70		15	15	--	--	--	--	H	1,0
28	10	40	25		7	--	10	8	--	--	D	0,3

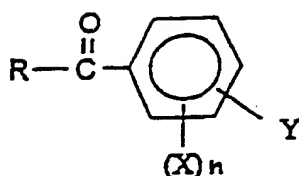
Tabelle 4

Haftkleber nach Beispiel	Restmono- merengehalt [Gew.-%]	Verarbeitungs- temperatur [°C]	Viskosität bei 70 °C [Pa·s]	Beschichtungs- geschwindigkeit [m/min]	KK [N]			SF [N]	
					20 °C	70 °C	20 °C	70 °C	70 °C
14	1,1	105	30	15	28	17,5	45		25
15	0,9	120	33	15	29	18,5	45		25
16	1,1	108	31	10	33	20	45		25
17	0,9	115	34	10	30	19	45		20
18	0,6	110	33	15	26	16	35		20
19	1,1	103	28,5	15	23	15	20		12
20	1,1	100	27	10	31	18	15		8
21	1,0	105	30	10	33	21	18		10
22	0,9	110	35	15	29	16,5	16		10
23	0,9	115	36	15	26	14,5	30		20
24	1,0	145	42	15	21	13	35		25
25	0,8	130	40	10	31	20	40		18
26	0,7	140	39	10	30	16,5	45		30
27	0,5	150	44	15	30,5	18,5	30		16
28	0,5	155	48,5	10	33,5	21	25		14

Die erfindungsgemäß hergestellten UV-vernetzbaren Haftklebmassen zeichnen sich nach der UV-Bestrahlung durch eine für Schmelzhaftklebmassen hervorragende Scherfestigkeit und gute Klebkraft aus.

Patentansprüche

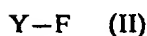
1. Chemische Verbindungen der Formel



(I)

dadurch gekennzeichnet, daß R eine Alkyl-, Phenyl- oder mit einem oder mehreren Hydroxylgruppen oder Alkoxygruppen substituierte Alkyl- oder Phenylgruppe ist, X ein Halogenatom, eine Hydroxyl- oder Alkoxygruppe ist, $n = 0, 1$ oder 2 , und Y eine mit der Carboxylgruppe reagierende Gruppe enthält.

2. Chemische Verbindungen der Formel (II)



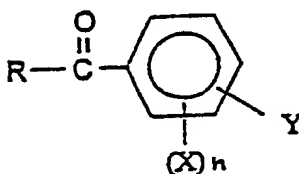
dadurch gekennzeichnet, daß F eine Fluoren- oder Anthrachinongruppe bedeutet.

3. Chemische Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y eine Aziridinyl-, Oxiran- oder Isocyanatgruppe enthält.

4. Chemische Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Methyl- oder Phenylgruppe ist.

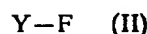
5. Verwendung der chemischen Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1—4 als strahlenreaktive Komponenten zur Herstellung von strahlenvernetzbar Haftklebmassen.

6. Haftklebmasse mit photoreaktiven Gruppen aus einem Copolymer aus einem Alkyl(meth)acrylat mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, einer Vinylcarbonsäure und einer weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindung in einer Menge bis zu 30 Gew.-%, ausgewählt aus Vinylacetat, Hydroxyalkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamid und N-substituiertem (Meth)acrylamid, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Carboxylgruppen des Copolymeren mit einer photoreaktiven Verbindung der Formel



(I)

oder



umgesetzt ist, in der R eine Alkyl-, Phenyl-, mit einem oder mehreren Halogenatomen oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen oder Alkoxygruppen substituierte Alkyl- oder Phenylgruppe ist, X ein Halogenatom, eine Hydroxyl- oder Alkoxygruppe ist, $n = 0, 1$ oder 2 , Y eine mit der Carboxylgruppe reagierende Gruppe enthält und F eine Fluoren- oder Anthrachinongruppe bedeutet.

7. Haftklebmassen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Y eine Aziridinyl-, Oxiran- oder Isocyanatgruppe enthält.

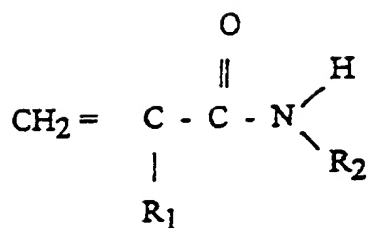
8. Haftklebmassen nach Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Methyl- oder Phenylgruppe ist.

9. Haftklebmassen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer als ein monomeres Alkyl(meth)acrylat mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ein Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethyl-hexyl-, Isooctyl-, 2-Methylheptyl-, Nonyl-, Isononyl-, Decyl- oder Dodecyl(meth)acrylat enthält.

10. Haftklebmassen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylcarbonsäure aus einer Gruppe ausgewählt ist, die aus (Meth)acrylsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, Vinyllessigsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Trichloracrylsäure, Dimethylacrylsäure, Aconitsäure oder Itaconsäure besteht.

11. Haftklebmassen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxyalkyl(meth)acrylat ein 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat ist.

12. Haftklebmassen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das N-substituierte (Meth)acrylamid die allgemeine Formel



5

besitzt, in der R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R_2 eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Carboxylalkyl-, Carboxylaryl-, Acetylalkyl- oder eine Acetylalkoxyalkylgruppe sein kann.

10

13. Haftklebemassen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das N-substituierte (Meth)acrylamid ein Methyloacrylamid ist.

15

14. Verfahren zur Herstellung von Haftklebemassen entsprechend Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer durch radikalische Polymerisation in Substanz oder Lösung erhalten wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohäsionssteigerung der Haftklebemasse durch Ultraviolettbestrahlung erfolgt.

16. Verwendung der Haftklebemassen nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche zur Herstellung von Haftklebstoffartikeln.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -